Ein Beitrag zur Kenntniss

der

Amidochinoline.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

vorgelegt von

Carl Schmidt

aus Magdeburg-Buckau.

ERLANGEN.

K. b. Hof- u. Univ.-Buchdruckerei von Fr. Junge (Junge & Sohn).

1891.

Ein Beitrag zur Kenntniss

der

Amidochinoline.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

vorgelegt von

Carl Schmidt

aus Magdeburg-Buckau.

ERLANGEN.

K. b. Hof- u. Univ.-Buchdruckerei von Fr. Junge (Junge & Sohn)

1891.

Seinem lieben Vater

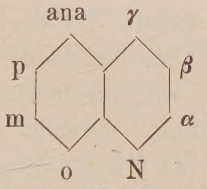
in Dankbarkeit gewidmet

vom Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535708_0200

Durch die mannigfachen im letzten Jahrzehnt entdeckten Methoden zur Synthese des Chinolins und seiner Homologen hat sich unsere Kenntniss von dieser Körperklasse ausserordentlich erweitert. Wenn gleichwohl die Zahl, selbst der einfachen bisher bekannten Chinolinderivate, noch weit hinter der von der Theorie geforderten zurücksteht, so liegt der Grund hierfür vornehmlich in der grossen Mannigfaltigkeit der Isomeriefälle, die sich durch die eigenartige Konstitution des Chinolinmoleküls beim Eintritt von Substituenten darbieten. Schon durch Aufnahme eines Substituenten lassen sich sieben verschiedene Verbindungen ableiten. Zur Bezeichnung der Stellungsisomerie in der Chinolinreihe ist von O. Fischer[1]) das folgende Chinolinschema



vorgeschlagen worden, welches auch den folgenden Ausführungen zu Grunde gelegt werden soll.

Veranlasst durch den Verlauf meiner, auf Anregung des Herrn Privatdocenten Dr. W. Marckwald unternommenen experimentellen Versuche zur Synthese von Körpern der Chinolinreihe, sollen im Folgenden alle diejenigen Methoden besprochen werden, welche zu im

1) Ber. 17, 755.

Chinolinring durch die Amidogruppe substituirten Derivaten führen.

Der in der Benzolreihe gebräuchlichste Weg, um zu Amidokörpern zu gelangen, ist die Darstellung zunächst von Nitroverbindungen und Reduktion derselben mittelst Zinn und Salzsäure oder anderer Reduktionsmittel. Diese Methode ist auch in der Chinolinreihe allgemein verwendbar und daher in ausgedehnter Weise zur Darstellung von Amidochinolinen benutzt worden.

Zur Gewinnung der erforderlichen Nitrochinoline sind nun besonders zwei Methoden in Gebrauch, nämlich: 1) die Nitrirung des Chinolins und seiner Derivate mit Salpetersäure unter den verschiedensten Bedingungen; und 2) die Anwendung einiger Chinolinsynthesen auf die Nitroamidoverbindungen der Benzolreihe.

Bei der Nitrirung des Chinolins und seiner Derivate tritt die Nitrogruppe in der Regel in den Benzolring ein und zwar entweder an Stelle eines Wasserstoffatoms oder seltener an Stelle eines substituirenden Atomkomplexes. Die Nitrogruppe wird nur dann bisweilen vom Pyridinring aufgenommen, wenn derselbe Hydroxyl enthält.

Die Nitrirung des Chinolins wurde zuerst von Königs[1]) mit einem Gemenge von rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure ausgeführt. Derselbe erhielt jedoch keine reinen Verbindungen, da sein Ausgangsmaterial ein durch viel Lepidin verunreinigtes Chinolin war. Später gelang es Claus und Kramer[2]), indem sie reines Chinolin unter verschiedenen Bedingungen nitrirten, neben zwei Dinitroverbindungen von unbekannter Konstitution zwei Mononitrochinoline rein darzustellen. In dem einen Monoderivat nimmt nach Bedall und Fischer[3]) die Nitrogruppe

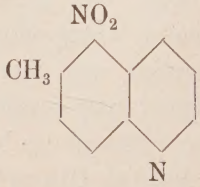
1) Ber. 12, 448.
2) Ber. 18, 1243.
3) Ber. 15, 683.

die o-, in dem anderen, wie Freydl[1]) nachwies, die ana-Stellung ein. Durch Reduktion wurden diese vier Nitroverbindungen von Claus und Kramer in die entsprechenden Amidochinoline übergeführt. Nach Doebner und v. Miller[2]) entstehen aus dem Chinaldin bei der Behandlung mit rauchender Salpetersäure o- und m-Mononitrochinaldin; denn die entstandenen Nitrokörper erwiesen sich als identisch mit den von Claus[3]) auf synthetischem Wege aus o- und m-Nitranilin dargestellten. Zinn und Salzsäure reducirten diese Verbindungen leicht zu o- und m-Amidochinaldin. Koenigs[4]) erhielt beim Nitriren von reinem Lepidin mit Salpeterschwefelsäure ein schön krystallisirendes Mononitrolepidin, welches nach genanntem Forscher wahrscheinlich die Orthoverbindung ist; die Darstellung eines völlig reinen Amidolepidins gelang ihm nicht. Eine sehr eingehende Untersuchung des Chinolins und seiner Homologen in Bezug auf ihr Verhalten bei der Nitrirung, haben in letzter Zeit Noelting und Trautmann[5]) veröffentlicht. Dieselben fanden, dass die Reaktion sehr glatt verläuft, wenn man mit der theoretisch berechneten Menge Salpetersäure arbeitet. Die letztere wird hierbei in so viel schwachrauchender Schwefelsäure gelöst, dass sowohl das Wasser der Salpetersäure als auch das bei der Nitration gebildete von dem freien Schwefelsäureanhydrid aufgenommen wird. Die genannten Forscher unterwarfen das o- und p-Tulochinolin sowie das m-Xylochinolin unter den vorerwähnten Bedingungen der Nitrirung und erhielten in jedem Falle ein ana-Mononitroderivat.

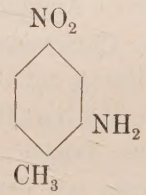
---

1) Mth. f. Chem. 8, 580.
2) Ber. 15, 3076.
3) ibid.
4) Ber. 23, 2687.
5) Ber. 23, 3654.

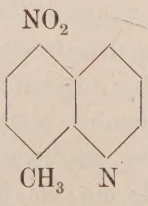
Die ana-Stellung der Nitrogruppe in dem erhaltenen Mononitro-p-Toluchinolin



ergab sich daraus, dass diese Verbindung nach der Reduktion zum entsprechenden Amidochinolin unter keiner Bedingung in ein Phenantrolin überzuführen war. In dem vom o-Toluchinolin resultirenden Mononitroprodukt ist die ana-Stellung dadurch erwiesen, dass diese Verbindung mit dem aus dem Nitrotoluidin:

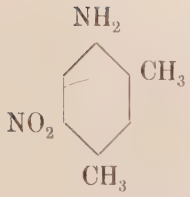


nach der Skraup'schen Synthese fraglos entstehenden ana-Nitro-o-tulochinolin



identisch ist.

Die Nitrogruppe nimmt auch in der vom m-Xylochinolin derivirenden Verbindung die ana-Stellung ein, da Noelting und Trautmann das gleiche Nitroxylochinolin mittelst der Skraup'schen Reaktion aus dem Nitroxylidin:



erhielten.

Als zweckmässigstes Reduktionsmittel für Nitrochinoline empfehlen die oben genannten Forscher Eisen und Essigsäure, denn in diesem Falle ist selbst bei Anwendung eines Ueberschusses die Bildung von hydrirten Derivaten nicht zu befürchten.

Aehnlich wie das Chinolin und seine Homologen verhalten sich auch bei der Ueberführung in Nitro- bezw. Amidoverbindungen die durch die verschiedensten Gruppen substituirten Chinolinderivate, indem auch bei ihnen in der Regel die Substitution im Benzolkern stattfindet.

Die Hologenamidochinoline sind bisher noch wenig untersucht worden. Während von jodirten Chinolinen weder Nitro- noch Amidoderivate bekannt sind, haben La Coste und Bodewig[1]) das m-Chlorchinolin und Claus[2]) das p-Chlorchinolin nitrirt, doch sind diese Verbindungen für den vorliegenden Gegenstand von keinem Interesse, da Claus eine Reduktion des von ihm erhaltenen Mononitro-p-chlorchinolins nicht vorgenommen hat, während den beiden anderen Forschern die Darstellung völlig reiner Amidoverbindungen nicht gelang.

Die Bromnitro- und Amidochinoline sind etwas eingehender studirt worden. Beim Nitriren von p-Bromchinolin erhielt zunächst La Coste[3]) ein Mononitroderivat von unbekannter Konstitution. Um die Stellung der Nitro-

1) Ber. 17, 927; 18, 2941.
2) Ber. 20, 1381.
3) Ber. 15, 1918.

gruppe in dieser Verbindung zu erforschen, führten Claus und Zuschlag[1]) den entsprechenden Amidokörper in das Dibromderivat über, wobei ana-p-Dibromchinolin resultirte. Die analoge Amidoverbindung muss daher als p-Brom-ana-amidochinolin angesprochen werden.

Das m- und ana-Bromchinolin liefern beim Nitriren nach Claus und Vis[2]) je zwei Mononitrokörper.

Von diesen hat das bei 192° schmelzende Nitro-m-bromchinolin die Nitrogruppe in Orthostellung[3]), denn das aus der entsprechenden Amidoverbindung erhaltene Dibromderivat ist mit keinem der benzolseitig zweifach bromirten Chinoline identisch.

In derselben Weise gelang es den beiden Forschern die Konstitution des einen bei 146° schmelzenden Mononitro-ana-bromchinolins aufzuklären. Bei der Ueberführung in ein Dibromderivat bildete sich p-ana-Dibromchinolin. Der als Zwischenprodukt erhaltene Amidokörper musste daher das p-Amido-ana-bromchinolin sein.

Beim Behandeln von p-Bromchinolin mit Salpeter-Schwefelsäure entsteht nach Claus und Decker[4]) in geringer Menge o-Nitro-p-bromchinolin, in grösserer ana-Nitro-p-bromchinolin. Nur die letztere Verbindung wurde der Reduktion unterworfen.

Schliesslich sind von Claus in Gemeinschaft mit Anderen noch aus einigen Dibromchinolinen und aus dem o-p-γ-Tribromchinolin Amidoderivate erhalten worden. Mit Geissler[5]) stellte er aus o-ana- und o-p-Dibromchinolin je ein Monoderivat dar, in denen jedoch die Stellung der substituirenden Gruppe nicht bekannt ist.

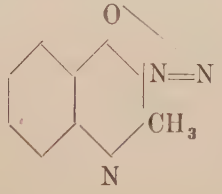
1) Journ. f. pr. Chem. 40, 462.
2) Dasselbe 38, 389.
3) Dasselbe 40, 382.
4) Dasselbe 39, 301—314.
5) Dasselbe 40, 375.

Claus und Welter[1]) endlich gelang es, aus o-γ-Dibromchinolin einen Amidokörper, und aus o-p γ-Tribromchinolin sogar deren zwei zu isoliren. Die Konstitution dieser Verbindungen ist jedoch ebenfalls nicht erforscht.

Wie schon oben angedeutet, verhalten sich die Hydroxylderivate der Chinolinreihe bei der Nitrirung sehr verschieden, indem sie die Nitrogruppe sowohl in den Benzolring als auch in den Pyridinkern aufnehmen. Die Nitrooxychinoline gehen durch Reduktion leicht in Amidoderivate über; die Stellung der Substituenten ist in den meisten dieser Verbindungen mit Sicherheit nicht ermittelt.

Die Nitrirung des Carbostyrils wurde zuerst von Friedländer und Lazarus[2]) vorgenommen. Dieselben erhielten dabei ein Mononitroderivat, welches sie in eine Amidoverbindung überführten und γ- Carbostyril benannten. Die Amidogruppe befindet sich jedoch im Benzolring, denn Feer und Koenigs[3]) gelangten bei der Oxydation des Amidocarbostyrilmethylaethers zu einer Methoxypyridindicarbonsäure.

Beim Kochen von γ-Oxychinaldin mit Salpetersäure tritt nach Conrad und Limpach[4]) die Nitrogruppe in den Pyridinring ein, da bei der Oxydation des entsprechenden Amido-γ-Oxychinaldins Acetacethranilsäure resultirte. Beim Diazotiren hingegen bildete sich das Anhydrid der erwarteten Diazoverbindung, der daher nur die folgende Konstitution zukommen kann:



1) Journ. f. pr. Chem. 42, 236.
2) Ann. 229, 245.
3) Ber. 18, 2399.
4) Ber. 20, 950.

In dem Amido-γ-Oxychinaldin nimmt die Amidogruppe folglich die β-Stellung des Pyridinringes ein.

Nach Schmidt und Engelmann[1]) liefert die Orthooxychinolincarbonsäure, wenn man dieselbe mit Salpetersäure unter verschiedenen Bedingungen behandelt, eine Mononitrooxychinolincarbonsäure und ein Dinitrooxychinolin. Das letztere halten die genannten Forscher für identisch mit dem, welches Bedall und O. Fischer[2]) beim Nitriren von o-Oxychinolin erhielten. Die Mononitrooxychinolincarbonsäure spaltet beim Erhitzen leicht Kohlensäure ab unter Bildung von Mononitrooxychinolin. Dieses wurde von Kürzel[3]) reduzirt und der entstehende Amidokörper durch Einwirkung von Chlorkalklösung in ein Chinonchlorimid übergeführt, woraus sich ergiebt, dass Hydroxyl und Amidogruppe in Parastellung zu einander stehen:

Die p-Oxychinolincarbonsäure verhält sich ähnlich wie die eben beschriebene Orthoverbindung. Bei vorsichtigem Nitriren bildet sich ebenfalls eine Nitrooxychinolincarbonsäure, welche beim Erhitzen in gleicher Weise ihre Carboxylgruppe abspaltet und dabei das isomere Mononitrooxychinolin liefert. Aus diesem stellte Altschul[4]) durch Reduktion den entsprechenden Amidokörper dar, der völlige Uebereinstimmung mit dem von Matheus[5]) durch Spaltung des

1) Ber. 20, 2692.
2) Ber. 14, 1368.
3) Ber. 20, 2693.
4) Ber. 21, 2254.
5) Ber. 21, 1642, 1886.

Benzolsulfosäureazoparaoxychinolins erhaltenen zeigte. Die Amidogruppe befindet sich wahrscheinlich in der ana-Stellung.

Es ist hier schliesslich noch eine Reaktion zu erwähnen, bei welcher die Nitrogruppe unter Eliminirung der Sulfogruppe in den Benzolring eintritt. Dies geschieht nach Claus und Küttner[1]) beim Erhitzen der o-Chinolinsulfosäure mit Salpetersäure im geschlossenen Rohr auf 160°, wobei glatt o-Nitrochinolin gebildet wird.

Ein anderer Weg, um über Nitrochinoline zu ihren Amidoderivaten zu gelangen, beruht in der Anwendung verschiedener Chinolinsynthesen auf die Nitroamidoverbindungen der Benzolreihe. Diese Methode giebt sowohl einerseits ein Mittel in die Hand, die durch Nitrirung der Chinolinderivate erhaltenen Körper zu identificiren, als auch anderseits die Möglichkeit, zu denjenigen Verbindungen zu gelangen, welche durch direkte Einwirkung der Salpetersäure nicht zu erhalten sind.

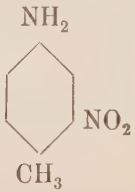
Diese Aussicht veranlasste auch La Coste[2]), die Darstellung von Nitrochinolinen mittelst der Skraup'schen Synthese aus den drei isomeren Nitranilinen zu versuchen. Aus o- und p-Nitranilin erhielt der genannte Forscher auch die erwarteten Verbindungen, während die Metaverbindung ein Gemenge von Phenantrolin und Oxyphenantrolin lieferte, obwohl die Ausführung der Reaktion bei gleichen Bedingungen vorgenommen war. Diese Chinolinsynthese führt jedoch auch beim m-Nitranilin zu dem gewünschten Ziel, wenn man, wie Claus und Stiebel[3]) zeigten, dem Reaktionsgemisch die geringe Menge eines Oxydationsmittels z. B. Pikrinsäure hinzusetzt.

---

1) Ber. 19, 2882.
2) Ber. 16, 669.
3) Ber. 20, 1382, 3095.

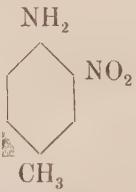
Noelting und Trautmann[1]) haben dann einige Nitroamidoderivate des Toluols und Xylols zur Synthese von amidirten Chinolinhomologen benutzt.

Aus dem Nitroparatoluidin:

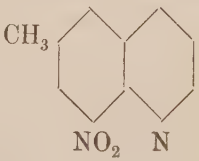


konnte man bei Behandlung nach der Skraup'schen Methode die Ana- oder Metaverbindung erwarten. Der erhaltene Nitrokörper und das daraus resultirende Amidotoluchinolin zeigten jedoch völlige Uebereinstimmung mit dem oben beschriebenen Ana-Nitro- bezw. Amido-p-toluchinolin.

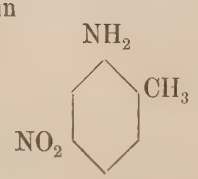
Das aus dem Nitro-p-toluidin:



nach der Skraup'schen Reaktion entstehende Nitrochinolin kann nur folgendem Formelbild entsprechen:



Vom Nitrotoluidin

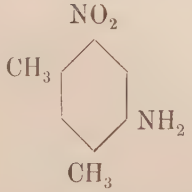


1) Ber. 23, 3654—3683.

kann desgleichen nur das Ananitro-o-toluchinolin

resultiren.

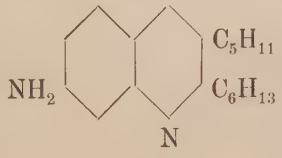
Endlich führten Noelting und Trautmann noch das Nitroxylidin:



in das einzig mögliche Ananitro-m-xylochinolin über. Alle auf diese Weise erhaltenen Nitrochinoline wurden zu den entsprechenden Amidoderivaten reducirt.

Wie schon bei der Nitrirung des Chinaldins erwähnt, gelang es Claus[1]), auch bei Anwendung der Doebner- und v. Miller'schen Synthese auf o- und m-Nitranilin Nitrochinaldine und aus diesen ihre Amidoverbindungen zu erhalten.

Endlich stellte Gerdeissen[2]) durch Kondensation von m-Nitranilin mit Oenanthol das m-Nitro-α-hexyl-β-amylchinolin dar und führte dasselbe durch Reduktion mit Zinnchlorür in das m-Amido-α-hexyl-β-amylchinolin über:



1) Ber. 17, 1698.
2) Ber. 24, 1737.

Bei den bisher beschriebenen Methoden zur Darstellung von Amidoverbindungen der Chinolinreihe hatte man immer eines Nitrokörpers als Zwischenprodukt bedurft. Es sind jedoch noch einige Verfahren in Gebrauch, welche auf anderem Wege zu demselben Ziele führen.

Zunächst veranlasste Bedall und O. Fischer[1]) das in mancher Beziehung ähnliche Verhalten der Oxychinoline und Naphtole, so z. B. die Eigenschaft beider Körperklassen mit Diazoverbindungen gefärbte Azofarbstoffe zu liefern, die von Merz und Weith[2]) mit Erfolg durchgeführte Operation zur Gewinnung von Naphtylaminen auch beim o-Oxychinolin zu versuchen. In der That entstand beim Erhitzen des Oxychinolins mit überschüssigem Chlorzinkammoniak sehr leicht und glatt o-Amidochinolin.

Dieselbe Reaktion führte Riemerschmied[3]) mit dem sog. β-Oxychinolin aus, welches von ihm durch Schmelzen von β-Chinolinsulfosäure mit Aetznatron gewonnen wurde, und erhielt dabei ein Amidochinolin, das sich durch seinen Schmelzpunkt 109—110° und seine Eigenschaften als die ana-Verbindung auswies.

Endlich fand Koenigs[4]) gelegentlich seiner Untersuchungen über Chinaalkaloide, dass das beim Kochen von Hydrobromcinchen mit alkoholischem Kali gebildete Oxycinchen mit Chlorzinkammoniak p-Amidolepidin liefert. Um den Beweis für die p-Stellung der Amidogruppe zu erbringen, unternahmen Busch und Koenigs[5]) die Darstellung dieses Körpers aus dem Lepidin, indem sie das letztere bei hoher Temperatur sulfurirten und die resul-

1) Ber. 14, 2573.
2) Ber. 13, 1298.
3) Ber. 16, 725.
4) Ber. 23, 2669.
5) ibid.

tirende p-Lepidinsulfosäure in das Oxy- und Amidoderivat verwandelten. Dieses Amidolepidin war mit dem vom Oxycinchen derivirenden durchaus identisch.

Die oben erwähnte Analogie der Oxychinoline und Naphtole haben dann O. Fischer und Renouef[1]) noch zu einem Verfahren für die Darstellung von Amidooxychinolinen geführt, welches auf Spaltung von Azofarbstoffen beruht.

Die genannten Forscher kombinirten nämlich das o-Oxychinolin mit Diazobenzolsulfosäure und behandelten darauf den gebildeten Farbstoff mit Zinnchlorür und Salzsäure. Das Endprodukt der Reduktion war ein Gemenge von Sulfanilsäure und Amidooxychinolin. Das letztere hielt sowohl die Amido- als auch die Hydroxylgruppe am Benzolkern gebunden, denn bei der Oxydation resultirte Pyridindicarbonsäure. Die Stellung der substituirenden Gruppen wurde experimentell nicht bewiesen, doch ist aus der Konstitution der entsprechenden Naphtolderivate anzunehmen, dass hier das o-Oxy-ana-amidochinolin vorlag.

J. Mathëus[2]) gelangte ferner mittelst derselben Reaktion vom Oxychinolin zu einer isomeren Amidooxyverbindung. Das bei der Kombination von Diazobenzolsulfosäure und p-Oxychinolin entstehende Benzolsulfosäureazo-p-oxychinolin liefert bei der Spaltung einen Amidokörper, welcher grosse Aehnlichkeit mit dem von O. Fischer und Renouef erhaltenen besitzt, aber sich von jenem dadurch unterscheidet, dass er bei der Oxydation mit Kaliumdichromat kein Chinolinchinon giebt. Die Stellung der Amidogruppe zum Hydroxyl ist in dieser Verbindung nicht erforscht.

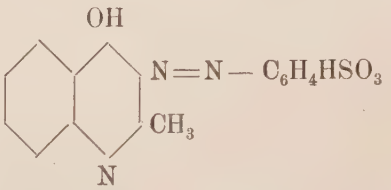
Auch zur Gewinnung von Chinolinderivaten, welche durch die Amidogruppe im Pyridinring substituirt sind,

---

1) Ber. 17, 1643.

2) Ber. 21, 1645.

ist diese Methode, wie Conrad und Limpach[1]) zeigten, geeignet. Aus dem γ-Oxychinaldin und Diazobenzolsulfosäure erhielten dieselben einen Azofarbstoff, dem nach den bisher gemachten Erfahrungen nur die folgende Konstitution:



zugesprochen werden kann. Das durch Reduktion dieser Verbidung entstehende Amidooxychinaldin zeigte in der That völlige Uebereinstimmung mit dem β-Amido-γ-oxychinaldin, welches die beiden Forscher früher auf einem anderen und oben näher beschriebenen Wege aus dem γ-Oxychinaldin dargestellt hatten.

Im weiteren sind ferner die Nitrosoverbindungen des Chinolins und seiner Homologen mit Erfolg zum Ausgangspunkt für die Erzeugung ihrer amidirten Abkömmlinge verwendet worden.

So wurde die von O. Fischer und Hepp[2]) zuerst beobachtete Eigenschaft des p-Nitrosotetrahydrochinolins, sich beim Lagern an der Luft zu verändern, auf Veranlassung der beiden Herrn von Ziegler näher untersucht. Dieser fand, dass eine Verwandlung unter Austritt von Wasser unter den verschiedensten Bedingungen vor sich geht, indem p-Amidochinolin gebildet wird, und zwar werden hierbei zwei hydrirende Wasserstoffatome der Tetrahydroverbindung durch den Sauerstoff der Nitrosogruppe zu Wasser oxydirt, während die beiden anderen den Stickstoff zur Amidogruppe reduciren.

---

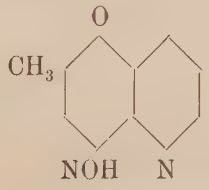
1) Ber. 21, 1970.

2) Ber. 21, 866.

In anderer Weise gelangten Lippmann und Fleissner[1]) vom o-Oxychinolin zu einem Amidooxyderivat. Sie stellten sich zunächst durch Behandlung dieser Verbindung mit Natriumnitrit und Salzsäure das Chlorhydrat des Nitrosokörpers dar und reducirten dasselbe mit der berechneten Menge Zinnchlorür. Es resultirte hierbei das oben erwähnte ana-Amido-o-oxychinolin, welches schon vorher von O. Fischer und Renouef durch Spaltung des Benzolsulfosäureazo-o-oxychinolins erhalten wurde.

Noelting und Trautmann[2]) haben schliesslich die Nitrosokörper einiger hydroxylirter Chinolinhomologen nach dem folgenden Verfahren in ihre Amidooxyderivate übergeführt. Die Nitrosoverbindungen werden zunächst durch eine alkalische Lösung von Ferrycyankalium zu den entsprechenden Nitrokörpern oxydirt und die letzteren dann weiter in bekannter Weise der Reduktion unterworfen. Nach dieser Methode haben die beiden Forscher fünf isomere Amidooxytoluchinoline dargestellt, welche die substituirenden Gruppen sämmtlich im Benzolkern enthalten.

Das ana-Oxy-p-toluchinolin kann bei Behandlung mit Natriumnitrit und Salzsäure nur eine Nitrosoverbindung der folgenden Konstitution



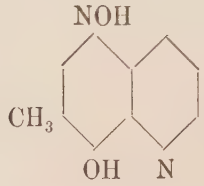
liefern, aus der dann durch Oxydation und Reduktion das o-Amido-p-methyl-ana-Oxychinolin resultiren musste.

---

1) Mtsh. für Chem. 10, 794—797.

2) Ber. 23, 3654.

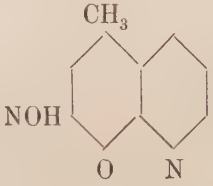
Vom o-Oxy-m-toluchinolin war einzig der Nitrosokörper



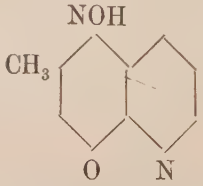
vorauszusehen und daher nur die Möglichkeit zur Bildung des o-Oxy-m-methyl-ana-amidochinolins vorhanden.

Nach Noelting und Trautmann konnte man schliesslich aus den folgenden Oxytoluchinolinen allein die nebenstehenden Nitrosoabkömmlinge erwarten.

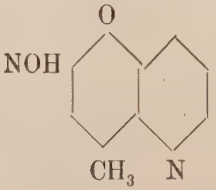
Aus o-Oxy-ana-methylchinolin



Ferner aus o-Oxy-p-toluchinolin



und endlich aus o-Methyl-ana-oxychinolin



Aus diesen Verbindungen stellten die beiden Forscher nach dem von ihnen angegebenen Verfahren die entsprechenden Amidoderivate dar.

Es ist hier noch ein Weg zu erwähnen, welcher von gechlorten Chinolinen zu Körpern führt, in denen an Stelle des Halogens die Amidogruppe getreten ist. Ein eigenthümliches Verhalten zeigen nämlich die durch Chlor im Pyridinring substituirten Chinolinderivate, indem das letztere gegen andere Atome und Atomgruppen ausgetauscht werden kann und zwar wird die Ersetzbarkeit desselben durch weitere Einführung von Substituenten wesentlich gefördert.

Während Friedländer und Weinberg[1]) das α-Chlorchinolin durch Behandlung mit alkoholischem Ammoniak in den entsprechenden Amidokörper nicht verwandeln konnten, gelang es Klotz[2]), das α-Amidolepidin nach demselben Verfahren, wenn auch mit schlechter Ausbeute, aus α-Chlorlepidin zu erhalten.

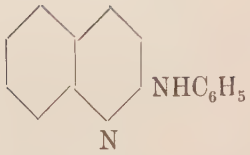
Die Haftenergie des Chloratoms wird, wie Conrad und Limpach[3]) zeigten, noch weiter herabgemindert, wenn ausser der Methyl- noch eine Nitrogruppe in den Pyridinring eintritt, denn beim Erhitzen von β-Nitro-γ-chlorchinaldin mit Ammoniak im geschlossenen Rohr wurde das Chloratom glatt durch die Amidogruppe ersetzt. Das resultirende Nitroamidochinaldin ging durch Reduktion in das β-γ-Diamidochinaldin über.

Leichter als Ammoniak reagiren Anilin und ähnliche Basen mit diesen Chlorchinolinen unter Bildung von substituirten Amidoderivaten.

Durch einfaches Erhitzen von α-Chlorchinolin mit Anilin stellten Friedländer und Weinberg[4]) das Phenylamidochinolin

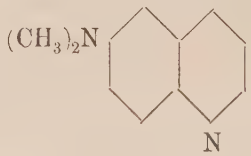
---

1) Ber. 18, 1532.
2) Ann. 245, 382.
3) Ber. 21, 1982.
4) Ber. 18, 1532.



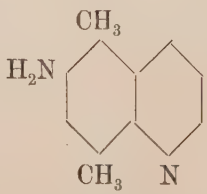
dar. In derselben Weise wurden von Conrad und Limpach [1]) aus γ-Chlorchinaldin und o-p-Dimethyl-γ-chlorchinaldin, desgleichen von Knorr [2]) aus α- Chlorlepidin phenylirte Amidoprodukte analoger Konstitution gewonnen.

Wenn es schon bei Anwendung der Skraup'schen Synthese auf das m-Nitranilin nur unter bestimmten Bedingungen möglich ist, das entsprechende Nitrochinolin zu erhalten, so gelingt es um so weniger, die aromatischen Diamine mittelst derselben Reaktion in Amidochinoline überzuführen, sofern nicht eine Amidogruppe durch zweckmässige Substitution ihrer Wasserstoffatome reaktionsunfähig gemacht wird. Die Bildung des p-Dimethylamidochinolins [3])



aus Dimethylamido-p-phenylendiamin ist aus dem letzten Grunde ohne weiteres erklärlich.

Anders verhält es sich mit dem von Marckwald [4]) aus dem p-Xylylen-p-diamin erhaltenen Amidodimethylchinolin



1) Ber. 20, 952.
2) Ann. 236, 103.
3) Ber. 16, 669.
4) Ber. 23, 1015—20.

in welchem sich die zweite Amidogruppe unzugänglich für die Chinolinringbildung erwies. Marckwald hat jedoch den nicht unerwarteten Verlauf der Reaktion aus den an jener Stelle ausführlich erörterten theoretischen Gründen in zwangloser Weise aufgeklärt.

Schliesslich soll in dem zweiten Theile dieser Arbeit an der Hand experimenteller Resultate eine Chinolinsynthese eingehend besprochen werden, welche auch in den Fällen, wo die Entstehung eines Phenantrolins der Theorie nach erwartet werden konnte, zu Amidochinolinen geführt hat.

Experimenteller Theil.

Eine schon vielfach mit Erfolg zur Chinolinringbildung verwandte Reaction ist die von C. Beyer[1]) aufgefundene Einwirkung von β-Diketonen auf aromatische Basen. Die Kondensation dieser Verbindungen spielt sich, wie der Entdecker dies am Anilin und Benzoylaceton erläuterte, in zwei Phasen ab. Diketon und Base wirken danach in der Wärme derart auf einander ein, dass unter Wasseraustritt ein anilidartiger Körper gebildet wird:

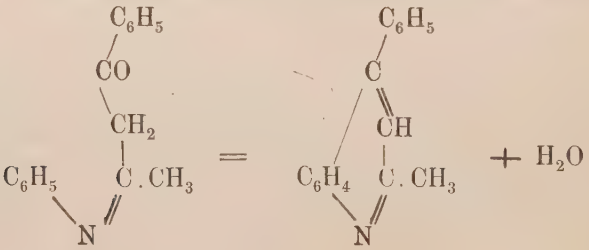
$$C_6H_5NH_2 + CH_3.CO.CH_2.CO.C_6H_5$$

$$= C_6H_5N = \overset{\overset{CH_3}{|}}{C} - CH_2.CO.C_6H_5 + H_2O$$

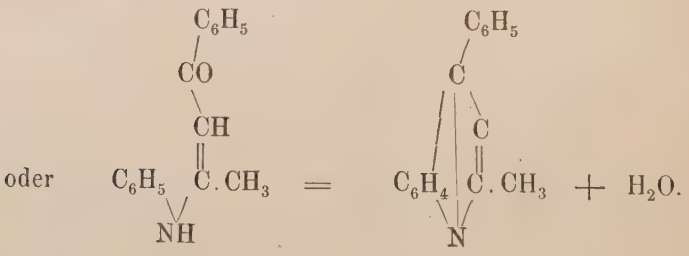
oder

$$= C_6H_5NH - \overset{\overset{CH_3}{|}}{C} = CH.CO.C_6H_5 + H_2O.$$

Dem letzteren kann nun durch Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure nochmals Wasser entzogen werden, wobei eine Ringschliessung im folgenden Sinne stattfindet:

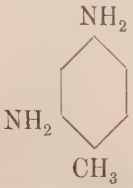


oder

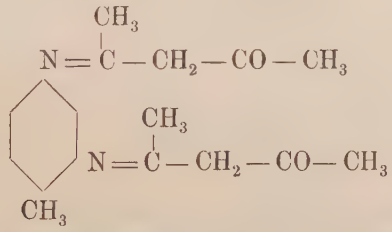


1) Ber. 20, 1767.

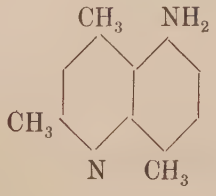
In derselben Weise reagiren nach Combes[1]) andere Diketone, wie Acetylaceton und Methylacetylaceton, mit aromatischen Aminen. Der letztgenannte Forscher versuchte auch zuerst mittelst der Beyer'schen Synthese zu einem höheren Homologen des Phenantrolins zu kommen. In dieser Absicht untersuchte er das Verhalten von Acetylaceton gegen das Toluylendiamin



und erhielt beim Erwärmen eines Gemenges von einem Molekül Base mit zwei Molekülen Diketon ein dickes Oel, welches als die Verbindung



aufzufassen ist. Beim Erwärmen dieses Kondensationsproduktes mit concentrirter Schwefelsäure resultirte statt des erwarteten Phenantrolins ein Amidodimethylchinolin, welchem Combes nachstehende Konstitutionsformel zuschreibt:



1) Compt. rend. 106, 142—145.

Auf Veranlassung des Privatdocenten Herrn Dr. W. Marckwald habe ich nun die Einwirkung von Acetylaceton auf zwei nicht substituirte Phenylendiamine studirt und die erhaltenen Resultate im folgenden niedergelegt.

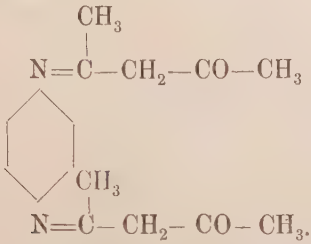
Als Ausgangsmaterial für meine Untersuchungen wählte ich p- und m-Phenylendiamin, deren Chlorhydrate von C. A. F. Kahlbaum-Berlin bezogen und aus welchen die freien Basen in bekannter Weise gewonnen wurden. Das erforderliche Acetylaceton stellte ich nach der von L. Claisen und Zedel[1]) beschriebenen Methode dar:

Zu diesem Zwecke wurden 5,8 Theile Aceton in 35 Theilen Essigäther gelöst und in die gut abgekühlte Mischung 2,3 Theile Natrium in Form von feinem Draht eingetragen. Das Ganze liess man zunächst in der Kälte, dann bei gewöhnlicher Temperatur stehen und erwärmte, nachdem die grösste Menge des Natriums verschwunden war, noch eine Stunde auf dem Wasserbade. Das abgekühlte Reaktionsprodukt goss man in Eiswasser. Der sich auf der alkalischen Flüssigkeit absetzende unveränderte Essigäther wurde von derselben getrennt, letztere mit Essigsäure angesäuert und mit einer gesättigten Lösung von Kupferacetat im Ueberschuss versetzt. Das nunmehr ausfallende wenig lösliche Kupfersalz des Acetylacetons behandelte man nach dem Auswaschen auf dem Saugfilter mit verdünnter Schwefelsäure und extrahirte das freiwerdende Diketon mit Chloroform. Das nach dem Verdampfen der getrockneten Chloroformlösung zurückbleibende Rohprodukt wurde zweimal fraktionirt und das zwischen 135—142° übergehende reine Acetylaceton zu den folgenden Versuchen benutzt.

Es wurde zunächst das p-Phenylendiamin der Behand-

1) Ber. 22, 1011.

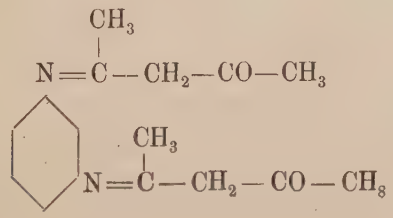
lung mit Acetylaceton nach der Vorschrift Beyer's[1]) unterworfen. Die beiden Verbindungen reagiren sehr leicht aufeinander, bei 100° verbinden sie sich unter Wasseraustritt zu dem Körper



Dieselbe Reaktion findet statt, wenn man berechnete Mengen von Diketon und Base in Eisessiglösung längere Zeit am Rückflusskühler kocht.

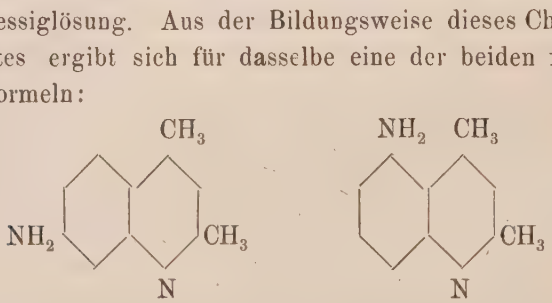
Bei der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf das erhaltene Kondensationsprodukt konnte entweder ein Tetramethylphenantrolin oder nach dem von Combes aufgefundenen und oben mitgetheilten Reaktionsverlauf beim Toluylendiamin die Bildung eines Amidodimethylchinolins erwartet werden. Es zeigte sich jedoch, dass concentrirte Schwefelsäure wider alles Erwarten die Acetylacetonverbindung des p-Phenylendiamins lediglich in ihre Komponenten spaltet und dass auch mit verschiedenen anderen Wasser entziehenden Mitteln eine Chinolinringbildung nicht zu bewirken ist.

Anders verhält sich das m-Phenylendiamin. Dasselbe reagirt nicht so leicht mit dem Acetylaceton. Die Darstellung des Kondensationsproduktes



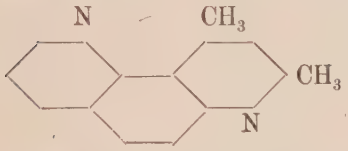
1) Ber. 20, 1767.

durch einfaches Erwärmen ist mit wesentlichen Verlusten verknüpft, während die zweite von Beyer vorgeschlagene Methode, das Kochen der beiden Komponenten in Eisessiglösung, hier direkt zu einem Chinolinderivat führt. Durch eine kleine Modifikation des Verfahrens wurde indessen auch diese Verbindung in guter Ausbeute erhalten. Dieselbe verhält sich gegen concentrirte Schwefelsäure genau wie das von Combes aus Toluylendiamin gewonnene Condensationsprodukt. Unter Abspaltung der einen Acetylacetongruppe findet bei der anderen Kondensation zu einem Pyridinring statt, indem ein Amido-α-γ-Dimethylchinolin resultirt. Derselbe Körper bildet sich auch beim Kochen gleicher Moleküle des Phenylendiamins und Acetylacetons in Eisessiglösung. Aus der Bildungsweise dieses Chinolinderivates ergibt sich für dasselbe eine der beiden folgenden Formeln:



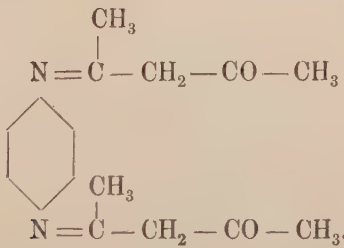
Da nun sowohl aus dem Toluylendiamin von Combes als auch aus m-Phenylendiamin der Theorie nach sehr wohl Phenantroline entstehen konnten, so war die Bildung von Amidochinolinen in beiden Fällen nicht erklärlich. Weitere Versuche, das erhaltene Amido-α-γ-Dimethylchinolin durch Behandlung mit Acetylaceton in ein Tetramethylphenantrolin überzuführen, waren jedoch ohne Erfolg. Dagegen lieferte dasselbe nach der Skraup'schen Synthese ein Dimethylphenantrolin. Das Acetylaceton scheint daher zur Anlagerung eines zweiten Pyridinringes nicht geeignet zu sein. Das aus dem Amido-α-γ-Dimethylchinolin gewonnene Phenantrolin kann gemäss der Konstitution des

Ausgangsmaterials den zwei verschiedenen Formelbildern entsprechen:



Welche dieser beiden Formeln der Verbindung zukommt, muss vorläufig noch unentschieden bleiben. Es wurde schliesslich noch ein Versuch gemacht, auf einem Umwege zu dem oben besprochenen Amido α-γ-Dimethylchinolin zu kommen. Zu diesem Zwecke liess man Acetylaceton unter verschiedenen Bedingungen auf das m-Nitranilin einwirken, da hierbei ein Nitro-α-γ-Dimethylchinolin erwartet werden konnte, welches durch Reduktion den vorher erwähnten Amidokörper geben musste. Das m-Nitranilin kondensirte sich jedoch, wohl infolge seiner schwach basischen Natur, nicht mit Acetylaceton, liess sich also um so weniger in das entsprechende Nitrochinolin verwandeln.

Kondensationsprodukt aus Acetylaceton und p-Phenylendiamin.



Ein Gemenge von 1 Molekül p-Phenylendiamin und 2 Mol. Acetylaceton wurde analog der Angabe Beyer's im Oelbade erhitzt. Das Entweichen von Wasserdämpfen begann schon bei 100°. Die Temperatur wurde nun langsam bis auf 120° gesteigert und das Erhitzen so lange fortgesetzt, bis keine Wasserdämpfe mehr entwichen. Das zurückbleibende dicke Oel erstarrte beim Erkalten zu

einer blätterig krystallinischen Masse. Man zerkleinerte dieselbe und befreite sie durch Pressen zwischen Filtrirpapier von den anhängenden Schmieren. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren erhielt man die Verbindung in schwach gelb gefärbten perlmutterglänzenden Blättchen von Schmp. 175°.

Dieselbe Verbindung wurde auch nach der zweiten Methode Beyer's erhalten und nach dessen Vorschrift in folgender Weise dargestellt:

Berechnete Mengen von p-Phenylendiamin und Acetylaceton wurden in Eisessig gelöst und während drei Stunden am Rückflusskühler im Sieden erhalten. Die anfangs ruhig siedende Flüssigkeit beginnt später heftig zu stossen, während sich die Wände des Kolbens mit gelben Krystallen bedecken. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsprodukt in Eiswasser gegossen, wobei sich ein Gemenge der schon oben erwähnten gelben Krystalle und einer flockigen Masse ausschied. Es wurde nun abgesaugt und gut mit Wasser ausgewaschen. Die beiden erhaltenen Körper waren leicht von einander zu trennen, da der flockige, das erwartete Kondensationsprodukt, leicht in siedendem, verdünntem Alkohol löslich ist, während der andere sich fast vollständig unlöslich in diesem, wie auch in anderen Lösungsmitteln erwies. Nur aus siedendem Eisessig liess er sich umkrystallisiren und wurde sowohl hierdurch, wie durch seinen hohen Schmelzpunkt (ca. 295°) als die Diacetylverbindung des p-Phenylendiamins erkannt. Der andere Körper schied sich aus der alkoholischen Lösung beim Erkalten in gelbgefärbten Blättchen aus. Nach öfterem Umkrystallisiren erhielt man dieselben rein vom Schmpunkt 175°.

Die Verbindung ist löslich in absolutem Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser und Ligroin. Beim Erhitzen mit verdünnten Säuren und Alkalien wird sie in Phenylendiamin und Acetylaceton gespalten.

Die Analyse ergab:

I. 0,1206 g Substanz gaben 0,3125 g Kohlensäure und 0,0839 g Wasser

II. 0,150 g Substanz lieferten 13,4 ccm Stickstoff bei 23° C. und 762 mm Druck.

Berechnet für $C_{16}H_{20}N_2O_2$	Gefunden
% C: 70,60	70,67.
% H: 7,35	7,72.
% N: 10,29	10,09.

Um die erhaltene Verbindung in ein Phenantrolin bezw. Chinolinderivat überzuführen, wurde dieselbe in der zwanzigfachen Gewichtsmenge concentrirter Schwefelsäure gelöst und einige Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, bis eine in Wasser eingetragene Probe nichts mehr abschied. Man goss nun das Ganze in Eiswasser, wobei sich alles zu einer rothbraunen Flüssigkeit klar auflöste. Da sich beim Uebersättigen mit Ammoniak kein fester Körper abschied, wurde die alkalische Flüssigkeit mit Aether ausgeschüttelt. Die erhaltene ätherische Lösung hinterliess nach dem Verdampfen des Lösungsmittels einen braun gefärbten festen Rückstand, welcher sich in verdünnten Säuren leicht löste, in diesen Lösungen jedoch keine der charakteristischen Chinolinreaktionen gab.

Ein Theil des Rückstandes wurde mit verdünnter Schwefelsäure aufgenommen und die Lösung nach Zusatz von Kaliumbichromat zum Sieden erhitzt. Der hierbei auftretende Chinongeruch wies auf die Identität mit p-Phenylendiamin hin. Dies wurde bestätigt durch den Versuch, den erhaltenen getrockneten Rückstand durch Kochen mit Eisessig in die Diacetylverbindung überzuführen. Man erhielt einen Körper, welcher sich durch seine Schwerlöslichkeit und seinen Schmelzpunkt als die obenerwähnte Verbindung auswies.

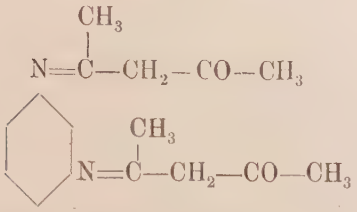
Da ein Versuch zeigte, dass sich die Acetylaceton-

verbindung des p-Phenylendiamins bei gewöhnlicher Temperatur unzersetzt in concentrirter Schwefelsäure zu lösen und sich in dieser Lösung längere Zeit unzersetzt zu erhalten vermag, wurde eine solche mehrere Tage in der Kälte stehen gelassen. Die anfangs wenig gefärbte Flüssigkeit hat jedoch nach etwa 8 Tagen die gleiche rothbraune Färbung angenommen, welche durch Erhitzen auf dem Wasserbade in kurzer Zeit bewirkt wurde. Eine Untersuchung ergab, dass die Zersetzung im gleichen Sinne wie vorher stattgefunden hatte. Durch die Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure war eine Spaltung des Kondensationsproduktes in p-Phenylendiamin und Acetylaceton eingetreten.

Es wurde nunmehr versucht, durch trockene Destillation eine Kondensation zum Chinolinring zu erreichen. Die Destillation wurde in einem kleinen Fraktionirkolben und wegen des hohen Siedepunktes der Verbindung ohne Thermometer vorgenommen. Beim Sieden der Substanz tritt eine theilweise Zersetzung ein; unter Entweichen von Wasserdämpfen und Verbreitung eines starken Geruches nach Essigsäure destillirt ein Theil der Acetylaceton-Verbindung des Diamins unverändert über, während als Rückstand ein braunes brenzlich riechendes Harz zurückbleibt. Dasselbe wurde mit verdünnter heisser Salzsäure ausgezogen. Die filtrirte schwach braungefärbte Lösung gab weder mit Platinchlorid, noch mit Kaliumbichromat oder Goldchlorid, die für Chinolinderivate so charakteristischen schwerlöslichen Doppelverbindungen.

Da auch das Erhitzen eines innigen Gemenges von Kaliumbisulfat mit dem Kondensationsprodukt im Oelbade bei verschiedenen Temperaturen zu einem besseren Resultat nicht führte, wurde von einer Fortsetzung weiterer Versuche in dieser Richtung Abstand genommen.

Kondensationsprodukt aus Acetylaceton und m-Phenylendiamin.



Die Darstellung dieser Verbindung wurde zunächst in derselben Weise vorgenommen, wie es schon oben bei dem p-Phenylendiamin beschrieben worden ist. Das Gemenge von Diketon und Base wurde mehrere Stunden bei allmählich gesteigerter Temperatur im Oelbade zwischen 100—120° C. erhitzt. Das Eintreten einer Reaktion zeigte anfangs das Entweichen von Wasserdämpfen. Dieses hörte jedoch bald auf, und liess sich auch bei weiterem Erwärmen bis nahe zum Siedepunkt des Acetylacetons keine weitere Einwirkung mehr feststellen. Der Rückstand, welcher nach dem Erkalten ein dickes Oel darstellt, das auch nach längerem Stehen nicht fest wird, enthielt im wesentlichen das gesuchte Kondensationsprodukt neben nicht unerheblichen Mengen von unverändertem Phenylendiamin und Acetylaceton. Beim Verreiben des Oeles mit wenig verdünntem Alkohol scheidet sich die Verbindung krystallinisch ab; sie wurde auf Thonplatten gestrichen und nach dem Trocknen mehrere Male aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Man erhielt schön blassgelbe Spiesse vom Schmelzpunkt 135° C.

Die ungenügende Ausbeute legte den Versuch nahe, die vorerwähnte Verbindung nach der zweiten von Beyer angegebenen Methode darzustellen. Es wurde daher das Gemenge der beiden Substanzen in Eisessiglösung mehrere Stunden am Rückflusskühler gekocht. Beim Eingiessen in Eiswasser erhielt man eine klare Lösung, es konnte sich

demnach das in Wasser schwerlösliche Kondensationsprodukt nicht gebildet haben. Wie später näher beschrieben werden wird, war direkt Chinolinringbildung eingetreten. Mit fast quantitativer Ausbeute liess sich schliesslich die Verbindung in folgender Weise gewinnen:

Das mehrfach erwähnte Gemenge von Acetylaceton und m-Phenylendiamin wurde gelinde erhitzt, bis sich das Diamin vollständig gelöst hatte. Nach dem Erkalten setzte man unter Umschütteln einige Tropfen Eisessig hinzu, wobei sich sofort an der beträchtlichen Wärmeentwickelung der Eintritt einer Reaktion bemerkbar machte. Man liess einige Stunden stehen und trocknete den nunmehr festen Rückstand durch Pressen zwischen Filtrirpapier. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol erhielt man den Körper rein in den schon oben beschriebenen blassgelben Spiessen.

Die Analyse ergab:

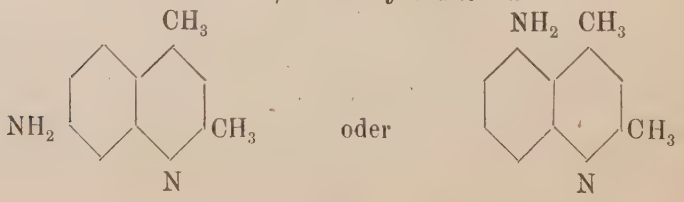
0,1982 g Substanz gaben 0,5113 g Kohlensäure und 0,1382 g Wasser.

0,2050 g Substanz lieferten 18,8 ccm Stickstoff bei 19° C. und 760 mm Druck.

Berechnet für $C_{16}H_{20}N_2O_2$	Gefunden
% C 70,60	70,36.
% H 7,35	7,74.
% N 10,29	10,54.

Die Verbindung ist löslich in absolutem Alkohol und Aether, sowie in heissem verdünntem Alkohol, unlöslich in Wasser und Ligroin. Beim Kochen mit verdünnten Säuren und Alkalien wird sie in ihre Komponenten gespalten.

Amido-α-γ-Dimethylchinolin.



Um von dem vorbeschriebenen Kondensationsprodukt $C_6H_4(N=\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}-CH_2-CO-CH_3)_2$ zu dem entsprechenden Phenantrolin bezw. Amidochinolin zu kommen, wurde dasselbe in der zwanzigfachen Menge concentrirter Schwefelsäure gelöst und so lange auf dem Wasserbade erwärmt, bis eine in Wasser eingetragene Probe nichts mehr abschied. Das Reaktionsprodukt wurde dann in das etwa vierzigfache Volumen Eiswasser gegossen, wobei sich alles zu einer rothbraunen Flüssigkeit von grünblauer Fluorescenz auflöste. Als man die letztere mit Ammoniak übersättigte, fiel ein dunkles Oel aus, das auch nach längerem Stehen nicht fest wurde. Man schüttelte dasselbe daher mit Aether aus. Nach dem Verdunsten der ätherischen Lösung blieb ein dunkelgelbes Oel zurück, welches sich in verdünnten Mineralsäuren leicht löste und sich durch seine Reaktionen als ein Chinolinderivat auswies. Das Oel wurde nun mehrere Tage im Exsiccator getrocknet und darauf zur weiteren Reinigung der Destillation unterworfen. Es gingen zunächst Wasser und Spuren von Acetylaceton über, dann destillirte über 300° C. das Chinolin als ein dickflüssiges fadenziehendes Oel, welches jedoch beim Liegen in der Luft wieder dünnflüssiger wurde.

Dieselbe Base erhielt man auch bei dem Versuche, durch Kochen des m-Phenylendiamins mit Acetylaceton und Eisessig zu dem oben beschriebenen Kondensationsprodukt zu gelangen. Nach mehrstündigem Sieden der Eisessiglösung am Rückflusskühler wurde dieselbe nach dem Erkalten in Eiswasser gegossen. Das durch Uebersättigen der klaren Lösung mit Ammoniak erhaltene Oel erwies sich als durchaus identisch mit dem oben beschriebenen. Es wurde zur Reinigung in Essigsäure aufgenommen und dann mit einer Lösung von Kaliumbichromat

in Essigsäure im Ueberschuss versetzt. Das Bichromat des Chinolins fällt hierbei als gelber krystallinischer Niederschlag aus; derselbe wurde abgesaugt und mit Wasser, Alkohol und Aether gut ausgewaschen. Das Bichromat zersetzte man wieder durch Ammoniak und extrahirte das sich abscheidende Chinolin mit Aether. Nach dem Verdunsten der ätherischen Lösung blieb ein gelbes Oel im Rückstande, welches sich bei wochenlangem Stehen im Exsiccator und in der Winterkälte nicht veränderte. Breitete man jedoch dasselbe auf einer Glasplatte in sehr dünner Schicht aus und liess es an der Luft liegen, so begann es schon nach einigen Tagen in schönen sternförmig gruppirten Nadeln zu krystallisiren. Brachte man nun diese Krystalle in den Exsiccator, so verwandeln sie sich wieder in das Oel. Es schien sich demnach ein krystallisirtes Hydrat des Chinolins gebildet zu haben und suchte man dieses durch Kochen des Oeles mit Wasser zu gewinnen, was indessen nicht gelang. Dagegen wurden die Salze der Base, besonders das in Alkohol sehr schwer lösliche Sulfat, in schön krystallisirter Form erhalten und zeigte sich bei der Analyse desselben, dass hier das Sulfat eines Amidochinolins vorlag. Aus allen diesen Beobachtungen ergab sich daher folgende Reindarstellung der Base:

Die Lösung eines Gemenges von 1 Mol. Acetylaceton und 1 Mol. m-Phenylendiamin in Eisessig wurde drei Stunden lang am Rückflusskühler im Sieden erhalten. Nach dem Erkalten wurde dieselbe mit etwas mehr concentrirter Schwefelsäure versetzt, als zur Bildung des schwefelsauren Salzes $C_{11}H_{12}N_2H_2SO_4$ erforderlich war, und die Flüssigkeit hierauf durch Zugabe von absolutem Alkohol auf das etwa doppelte Volumen gebracht. Das Sulfat des Amidochinolins schied sich nunmehr als gelbes krystallinisches Pulver ab, das man nach einigem Stehen absaugte und gut mit absolutem Alkohol auswusch. Zur Darstellung der freien

Base wurde die wässerige Lösung des erhaltenen Salzes mit Aether überschichtet und unter stetem Umschütteln nach und nach Kalilauge bis zur alkalischen Reaktion hinzugegeben. Die getrocknete ätherische Lösung hinterliess beim Verdunsten das Amidochinolin als gelbes Oel.

Zu dem Hydrat des Chinolins kam man dann auf folgende Weise:

Eine stark verdünnte wässerige Lösung des Sulfates wurde zum Sieden erhitzt und nach Wegnahme der Flamme mit überschüssiger Kalilauge ohne Umzurühren versetzt, worauf man das Ganze 48 Stunden stehen liess. Aus der anfangs milchigtrüben Flüssigkeit setzt sich das Hydrat in schwach gelb gefärbten Nadeln ab. Dieselben geben sehr leicht Wasser ab und verwandeln sich dabei wieder in ein Oel.

Die Analyse ergab:

0,3714 des lufttrockenen Hydrates verloren in Vacuum 0,0654 g Wasser.

Berechnet für $C_{11}H_{12}N_2$, $2H_2O$	Gefunden
% H_2O: 17,30	17,61.

Analyse des rückständigen Oeles:

0,1896 g Substanz gaben 0,5366 g Kohlensäure und 0,1267 g Wasser,

0,1678 g Substanz lieferten 22,7 ccm Stickstoff bei 19° und 754 mm Druck.

Berechnet für $C_{11}H_{12}N_2$	Gefunden
% C: 76,74	77,13.
% H: 6,98	7,42.
% N: 16,28	15,43.

Da der erheblich zu hoch gefundene Wasserstoffgehalt des Oeles vermuthen liess, dass die Base hartnäckig etwas Wasser zurückhalte, so wurde sie längere Zeit auf 120° C. erhitzt. Hierbei verwandelte sie sich in ein dunkles hartes krystallinisches Harz, welches sich in siedendem Ligroin löste und daraus beim Erkalten in weissen verfilzten Nadeln

krystallisirte. Dieselben sind äusserst hygroskopisch, sie ziehen aus der Luft Wasser an, wobei sie sich in das vorbeschriebene Oel zurückverwandeln. Die öfters umkrystallisirte Substanz zeigt indessen keinen scharfen Schmelzpunkt; sie beginnt bei 94° flüssig zu werden, ist dies aber erst einige Grade über 100° vollständig.

Die Analyse ergab:

0,1272 g Subst. gaben 0,3583 g Kohlensäure 0,0836 g Wasser.
0,1788 g Substanz lieferten 24,9 ccm Stickstoff bei 21° C. und 762,5 mm Druck.

Berechnet für $C_{11}H_{12}N_2$	Gefunden
% C: 76,74	76,82.
% H: 6,98	7,30.
% N: 16,28	15,90.

Das Amido-α-γ-Dimethylchinolin ist leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, wenig löslich in Wasser. Mit Wasserdämpfen ist es nur spurenweise flüchtig.

Salze des Amido-α-γ-dimethylchinolins.

Die Salze des vorliegenden Chinolins sind in Wasser meist lösliche, in absolutem Alkohol unlösliche, gelb bis roth gefärbte Verbindungen. Das Amido-α-γ-Dimethylchinolin verhält sich vorwiegend wie eine einsäurige Base und bildet daher die Salze: $C_{11}H_{12}N_2HCl$ und $C_{11}H_{12}N_2HNO_3$, mit Schwefelsäure jedoch $C_{11}H_{12}N_2H_2SO_4$.

Das schwefelsaure Salz erhielt man auf folgende Weise: Die ölige Luft wurde in 60%igem Alkohol gelöst und hierzu annähernd die berechnete Menge concentrirter Schwefelsäure hinzugesetzt. Aus der anfänglich klaren Lösung krystallisirt das Salz in kleinen goldgelben glänzenden Blättchen.

Die Analyse ergab:

0,2775 g Substanz gaben 0,237 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{11}H_{12}N_2H_2SO_4$	Gefunden
% S: 11,85	11,71.

Das salzsaure Salz konnte nach demselben Verfahren zunächst nicht dargestellt werden. Die Lösung der öligen Base in mässig starkem Alkohol schied auf Zusatz von concentrirter Salzsäure keinen festen Körper ab. Man sättigte daher eine Lösung des Oeles in absolutem Alkohol mit gasförmiger, trockener Salzsäure. Die nunmehr ausfallende gelbe krystallinische Verbindung wurde abgesaugt, mit absolutem Alkohol und Aether gewaschen, im Exsiccator getrocknet und analysirt:

0,2973 g Substanz gaben 0,2461 g Ag Cl.

Berechnet für $C_{11}H_{12}N_2HCl$;	$C_{11}H_{12}N_2(HCl)_2$	Gefunden
% Cl: 17,02	28,98	20,48.

Es schien demnach ein Gemenge der beiden Verbindungen $C_{11}H_{12}N_2HCl$ und $C_{11}H_{12}N_2(HCl)_2$ vorzuliegen.

Es wurde jetzt eine Lösung der Base in absolutem Alkohol mit rauchender wässeriger Salzsäure versetzt und der sich abscheidende gelbe krystallinische Körper nach dem Filtriren mit wenig verdünntem Alkohol, schliesslich mit Aether gewaschen. Die Analyse stimmte annähernd auf $C_{11}H_{12}N_2HCl$:

0,2804 g Substanz gaben 0,1882 g Ag Cl.

Berechnet für $C_{11}H_{12}N_2Cl$	Gefunden
% Cl: 17,02	16,62.

Das salpetersaure Salz wurde in folgender Weise dargestellt: Eine nicht zu concentrirte wässerige Lösung des salzsauren Salzes wurde nahe zum Sieden erhitzt und derselben concentrirte Salpetersäure in geringem Ueberschuss hinzugesetzt. Aus der erkaltenden Lösung krystallisirt das Salz in gelben fächerförmig angeordneten Nadeln, welche sich beim Trocknen verfilzen.

Die Analyse ergab:

0,2448 g Substanz lieferten 37,8 ccm Stickstoff bei 17° C. und 767 mm Druck.

Berechnet für $C_{11}H_{12}N_2HNO_3$	Gefunden
% N: 17,87	18,09.

Das Platinsalz des Amidochinolins wird in roten wasserhaltigen Nadeln erhalten, wenn man die salzsaure heisse Lösung desselben in eine heisse Lösung von überschüssigem Platinchlorid einträgt. Das Doppelsalz zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen.

0,1915 g Substanz lieferten 0,049 g Platin.

Berechnet für $(C_{11}H_{12}N_2)_2H_2PtCl_6$	Gefunden
% Pt: 25,81	25,58.

Das Bichromat gewinnt man in kleinen orangefarbenen Nadeln beim Versetzen der heissen essigsauren Lösung der Base mit einer überschüssigen und ebenfalls heissen Lösung von Kaliumbichromat in Essigsäure. Die Verbindung wurde aus verdünnter Essigsäure umkrystallisirt; sie zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen.

Die Analyse ergab:

0,3778 g Substanz lieferten 0,1044 g Chromoxyd.

Berechnet für $(C_{11}H_{12}N_2)_2H_2Cr_2O_7$	Gefunden
% Cr: 18,62	18,95.

Das Pikrat des Amidodimethylchinolins wurde schliesslich durch Vermischen heisser alkoholischer Lösungen von Base und Pikrinsäure dargestellt. Aus der erkaltenden Lösung krystallisirt dasselbe in langen, gelben verfilzten Nadeln, welche zwischen 215—217° unter Zersetzung schmelzen. Die Analyse zeigte, dass die Verbindung auf 1 Molekül Base 1 Molekül Pikrinsäure enthält:

0,3995 g Substanz gaben 58,6 ccm Stickstoff bei 16° C. und 759 mm Druck.

Berechnet für $C_{11}H_{12}N_2C_6H_3N_3O_7$	Gefunden
% N: 17,45	17,08.

Acetylamido-$\alpha\gamma$-Dimethylchinolin $C_{11}H_{11}N_2.OC_2H_3$.

Um das Vorhandensein einer Amidogruppe in der eben beschriebenen Base nachzuweisen, wurde dieselbe mit Essig-

säureanhydrid versetzt, wobei sofort lebhafte Erwärmung stattfindet. Das Gemenge wurde nun etwa eine Stunde am Rückflusskühler im gelinden Sieden erhalten und darauf nach dem Erkalten mit Wasser verdünnt. Aus der Lösung fiel beim Uebersättigen mit Ammoniak ein dunkles schweres Oel nieder, welches nach längerem Stehen zu einem hellgelben Krystallkuchen erstarrte. Derselbe wurde nach dem Zerkleinern abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus verdünntem Alkohol mehrere Male umkrystallisirt. Man erhielt schwach gelb gefärbte Nadeln vom Schmelzpunkt 212°. Die Analyse zeigte, dass hier das Acetylamidodimethylchinolin vorlag:

0,2325 g Substanz gaben 0,6191 g Kohlensäure und 0,141 g Wasser.

0,297 g Substanz lieferten 33,8 ccm Stickstoff bei 21° C. und 770 mm Druck.

Berechnet für $C_{11}H_{12}N_2OC_2H_3$	Gefunden
% C: 72,90	72,60.
% H: 6,54	6,73.
% N: 13,08	13,13.
% O: 7,48	—

Diese Verbindung besitzt als Chinolinderivat noch völlig basischen Charakter. Sie löst sich in verdünnten Säuren leicht auf und giebt in diesen Lösungen alle charakteristischen Chinolinreaktionen. In besonders schön krystallisirter Form lässt sich das Bichromat erhalten, wenn man zu der essigsauren heissen Lösung des Acetylamidodimethylchinolins eine heisse Lösung von Kaliumbichromat in Essigsäure fügt. Das Bichromat krystallisirt dann aus der erkaltenden Lösung in rothen sternförmig gruppirten Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 320° noch nicht erreicht ist, während sich die Verbindung bei höherer Temperatur infolge eintretender Zersetzung dunkel färbt.

Die Analyse ergab:

0,3813 g Substanz lieferten 0,0919 g Chromoxyd.

Berechnet für $(C_{11}H_{11}N_2OC_2H_3)_2H_2Cr_2O_7$	Gefunden
% Cr = 16,22	16,53.

Phenyl-α-γ-Dimethylchinolylthioharnstoff

$$CS{<}\begin{matrix}NHC_6H_5\\NHC_{11}H_{10}N\end{matrix}$$

Aequivalente Mengen von Phenylsenföl und Amido-α-γ-Dimethylchinolin wurden in absolutem Alkohol gelöst und zum Sieden erhitzt. Einen kleinen Theil der nach dem Erkalten und längerem Stehen klar bleibenden Flüssigkeit verdampfte man auf dem Wasserbade, wobei ein gelber krystallinischer Körper zurückblieb. In die alkoholische Lösung wurde nun eine geringe Menge der eben erhaltenen festen Verbindung eingetragen, worauf sich alsbald der Harnstoff als schwach gelbes krystallinisches Pulver abzuscheiden begann. Sobald sich dasselbe vollkommen abgesetzt hatte, wurde es abgesaugt und mit absolutem Alkohol gewaschen. Die bei 70° C. getrocknete Substanz beginnt bei 147° C. zu sintern und schmilzt bei 173—174°. Eine Schwefelbestimmung zeigte, dass hier ein Körper von der oben angegebenen Zusammensetzung vorlag:

0,1645 g Substanz lieferten 0,1243 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{18}H_{17}N_3S$	Gefunden
% S: 10,42	10,37.

Der Harnstoff ist leicht löslich in Aether und heissem Alkohol, wenig löslich in kaltem Alkohol und Wasser. Er besitzt nur noch geringen basischen Charakter, da er sich in verdünnten Mineralsäuren in der Kälte nicht löst. Die in der Wärme erhaltenen Lösungen gaben mit Chromsäure und Platinchlorid nur amorphe unreine Niederschläge.

Tolyl-α-γ-Dimethylchinolylthioharnstoff.

$$CS<^{NHC_7H_7}_{NHC_{11}H_{10}N}$$

Aequimolekulare Mengen von Tolylsenföl und Amido-α-γ-Dimethylchinolin wurden in absolutem Alkohol gelöst und zum Sieden erhitzt. Aus der erkaltenden Lösung schied sich nichts ab. Es wurde daher ein Theil derselben auf dem Wasserbade verdampft, wobei ein gelbes Oel zurückblieb, welches beim Verreiben mit Alkohol krystallisirte. Die so erhaltenen Krystalle wurden zur ursprünglichen Lösung hinzugegeben und in derselben verrieben. Der Harnstoff scheidet sich dann als hellgelbes krystallinisches Pulver ab, das abgesaugt und mit absolutem Alkohol gewaschen wurde. Die bei 70° getrocknete Substanz schmilzt bei 142° C.

Eine Schwefelbestimmung ergab:

0,1542 g Substanz lieferten 0,1084 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{19}H_{19}N_3S$	Gefunden
% S: 9,96	9,66.

Der Harnstoff zeigt dasselbe Verhalten wie der vorherbeschriebene. Er löst sich nicht in kalten Säuren, durch heisse Säuren erleidet er scheinbar eine theilweise Zersetzung.

Versuche zur Kondensation von Amido-α-γ-Dimethylchinolin und Acetylaceton.

Nachdem durch die Darstellung der oben beschriebenen Verbindungen das Vorhandensein einer Amidogruppe in dem erhaltenen Chinolin nachgewiesen war, wurden Versuche unternommen, um durch weitere Behandlung des Amidochinolins mit Acetylaceton nach den beiden Methoden Beyers zu dem Tetramethylphenantrolin zu gelangen.

Zu diesem Zwecke wurden aequivalente Mengen von Amido-α-γ-Dimethylchinolin und Acetylaceton zunächst auf

dem Wasserbade, darauf bei höherer Temperatur im Oelbade und schliesslich über freier Flamme erhitzt. Das Reaktionsprodukt stellte nach dem Erkalten ein dickes Oel dar, aus dem sich jedoch kein Körper in krystallisirter Form erhalten liess. Dasselbe wurde daher in der zwanzigfachen Gewichtsmenge concentrirter Schwefelsäure gelöst, und die Lösung einige Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Die nunmehr beim Eingiessen in Eiswasser entstehende rothbraune Flüssigkeit wurde mit Alkali übersättigt und das ausfallende Oel mit Aether ausgeschüttelt. Die getrocknete aetherische Lösung hinterliess beim Verdunsten ein gelbes Oel, welches zur Reinigung in derselben Weise, wie oben bei der Amido-Verbindung beschrieben, in das Bichromat übergeführt wurde. Bei der Zersetzung des letzteren mit Alkali resultirte ein gelbes Oel, welches sich als unverändertes Amido-α-γ-Dimethylchinolin auswies, denn die Analyse des Bichromates ergab:

0,3257 g Substanz lieferten 0,0903 g Chromoxyd.

Berechnet für $C_{16}H_{16}N_2H_2Cr_2O_7$; $(C_{11}H_{12}N_2)_2H_2Cr_2O_7$	Gefunden	
% Cr: 23,07	18,62	19,02.

Ein zweiter Versuch, das Amido-α-γ-Dimethylchinolin und Acetylaceton durch Kochen in Eisessiglösung am Rückflusskühler zu condensiren, führte zu demselben Resultat. Man erhielt wieder unverändertes Amidodimethylchinolin.

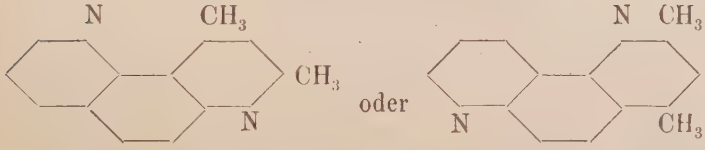
Versuche zur Kondensation von m-Nitranilin und Acetylaceton.

Aequivalente Mengen von m-Nitranilin und Acetylaceton wurden in Eisessig gelöst und während mehrerer Stunden am Rückflusskühler im Sieden erhalten. Nach achtstündigem Kochen liess man abkühlen und goss in Eiswasser. Es schied sich hierbei ein Oel ab, welches nach längerem Stehen zu einem Krystallkuchen erstarrte. Derselbe wurde in der Flüssigkeit zerkleinert, abgesaugt und mit Wasser

gewaschen. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol erhielt man lange, gelbe Nadeln, welche sich durch ihren Schmelzpunkt 114° und ihre Eigenschaften als unverändertes m-Nitranilin auswiesen. Es wurde nunmehr dasselbe Gemenge von Acetylaceton und m-Nitranilin im Oelbade auf 120° C., darauf bei höherer Temperatur bis nahe zum Siedepunkte des Diketons andauernd erwärmt, aber auch hierbei reagirten die beiden Körper nicht aufeinander. Beim Verreiben mit Wasser schied sich unverändertes m-Nitranilin ab.

Da auch durch Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure eine Kondensation nicht bewirkt werden konnte, wurde von weiteren Versuchen mit dem m-Nitranilin Abstand genommen.

α_1-γ_1-Dimethylphenantrolin.



Das oben beschriebene Amido-α-γ-Dimethylchinolin wurde in nachstehender Weise mittelst der Skraup'schen Synthese in ein Phenantrolin übergeführt.

7,5 g Amidodimethylchinolin wurden mit 2,6 Nitrobenzol, 12 g Glycerin und 10 g conc. Schwefelsäure auf dem Sandbade am Rückflusskühler erhitzt. Beim Beginn der Reaktion entfernte man den Kolben vom Sandbade, bis das heftige Sieden nachliess, und erhielt hierauf die Masse nach etwa 6 Stunden im gelinden Sieden. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsprodukt mit Wasser verdünnt, wobei eine dunkle, aber völlig klare Lösung resultirte, der durch mehrmaliges Ausschütteln mit Aether das unveränderte Nitrobenzol entzogen wurde. Man übersättigte nunmehr die saure Lösung mit Natronlauge und extrahirte die ein

dunkles Harz abscheidende Flüssigkeit wiederholt mit alkoholhaltigem Aether. Beim Verdunsten der ätherischen Lösung hinterblieb ein dunkles schmieriges Harz. Dasselbe lösste sich leicht in verdünnten Säuren und gab in diesen Lösungen mit Platinchlorid und Kaliumbichromat sehr unreine schmutzig gelb gefärbte und mit Oel durchsetzte Niederschläge. Beim Kochen einer mit Kaliumbichromat versetzten schwefelsauren Lösung trat vollständige Verharzung ein. Da infolge dessen auf eine Reinigung der Verbindung mittelst der schwerlöslichen Doppelsalze verzichtet werden musste, versuchte man dieselbe durch Destillation des Harzes zu erreichen. Ein Theil des letzteren wurde daher auf dem Wasserbade andauernd getrocknet, wobei es so spröde wurde, dass es sich zerkleinern liess. Die zerkleinerte Masse wurde nun in eine passende Retorte gebracht und vorsichtig angewärmt. Es entwichen zunächst Wasserdämpfe unter Verbreitung eines unangenehmen brenzlichen Geruches, später setzten sich bei weiterem Erhitzen minimale Mengen von Oeltröpfchen an den Hals der Retorte, und endlich bei noch höherer Temperatur fand völlige Zersetzung statt.

Der noch übrige Theil des Harzes wurde nunmehr in sehr wenig verdünnter Schwefelsäure gelöst und die resultirende Flüssigkeit zwei Stunden mit Thierkohle gekocht. Nach dem Filtriren dampfte man bis zur Syrupsdicke ein und strich den beim Erkalten von festen Bestandtheilen durchsetzten, rückständigen Theer auf Thonteller und liess nun acht Tage über Schwefelsäure im Vacuum trocknen. Eine Probe des resultirenden Harzes in Wasser gelöst, zeigte auf Zusatz von Platinchlorid schon einen ziemlich reinen, gelben, krystallinischen Niederschlag, dem jedoch immer noch etwas Schmiere anhaftete. Man löste jetzt das Harz vorsichtig vom Thonteller los, nahm ein wenig Wasser auf und kochte nochmals zwei Stunden mit Thierkohle.

Nach dem Filtriren erhielt man eine klare gelbrothe Lösung welche mit Platinchlorid einen reingelben krystallinischen Niederschlag gab. Die ganze zur Verfügung stehende Flüssigkeit wurde nun in zwei Hälften getheilt. Den einen Theil versetzte man mit Salzsäure und überschüssigem Platinchlorid. Das sich abscheidende Doppelsalz wurde abfiltrirt, mit Alkohol und Aether gewaschen und nach dem Trocknen analysirt. Das Platinsalz lässt sich nur durch mehrstündiges Trocknen bei 110° C. wasserfrei erhalten. Es ist sehr hygroskopisch und zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen.

Die Analyse ergab:

0,2617 g Subtanz lieferten 0,081 g Platin.

Berechnet für $C_{14}H_{12}N_2H_2PtCl_6$	Gefunden
% Pt: 31,47	30,95.

Die andere Hälfte der Lösung übersättigte man mit Natronlauge, wobei sich die Base in weissen Flocken abschied. Dieselben wurden nach dem Filtriren mit Wasser gewaschen und bei 100° getrocknet. Die so erhaltene geringe Menge des Phenantrolins war noch schwach braun gefärbt und musste daher zur weiteren Reinigung einer Destillation unterworfen werden. Dieselbe wurde aus einer sehr kleinen Retorte vorgenommen und destillirte neben wenig Wasserdämpfen ein hellgelbes Oel über, welches sofort zu einer weissen Krystallmasse erstarrte. Man löste jetzt letztere in warmem Ligroin und dampfte nach dem Filtriren vorsichtig ein. Die sich hierbei zuerst abscheidenden reinweissen Krystalle schmolzen nach dem Trocknen bei 100° zwischen 106–107° C. Nach dem Verdampfen des Ligroins blieb ein schwach gelb gefärbtes Pulver zurück, welches sich leicht in verdünnten Säuren löste und in diesen Lösungen mit Platinchlorid, Goldchlorid und Kaliumbichromat gelbe krystallinische Doppelsalze gab.

Die freie Base löste sich leicht in Alkohol und warmem

Ligroin, wenig in Aether und Benzol. Da die auf dem vorbeschriebenen Wege erhaltene geringe Menge der freien Base zu einer Analyse nicht ausreichte, so wurde dieselbe in das Pikrat übergeführt und letzteres analysirt.

Die Darstellung des Pikrates nahm man dann in folgender Weise vor: Die Lösung der ganzen zur Verfügung stehenden freien Base in verdünntem Alkohol wurde zum Sieden erhitzt und mit einer gleichfalls heissen alkoholischen Lösung von Pikrinsäure im Ueberschuss versetzt. Beim Erkalten der Mischung scheidet sich die Verbindung in kleinen gelben glänzenden Blättchen ab. Der Schmelzpunkt der Substanz ist bei 230° noch nicht erreicht, bei höherer Temperatur färbt sie sich dunkel infolge beginnender Zersetzung.

Eine Kohlen- und Wasserstoffbestimmung ergab folgende Werthe:

0,1544 g Substanz lieferten 0,3107 g Kohlensäure und 0,0517 g Wasser.

Berechnet für $C_{14}H_{12}N_2.C_6H_3N_3O_7$	Gefunden
% C: 54,92	54,87.
% H: 3,43	3,71.

Es ist daher nicht zweifelhaft, dass die erhaltene Verbindung die oben angegebene Zusammensetzung besitzt. Da es an Amido-α-γ-Dimethylchinolin zur Darstellung einer grösseren Menge des eben beschriebenen Phenantrolins fehlte, so musste auf eine weitere Untersuchung dieses interessanten Körpers verzichtet werden.

Die vorliegenden Untersuchungen wurden auf Anregung des Herrn Privatdozenten Dr. W. Marckwald unternommen. Es sei mir gestattet, diesem meinen hochverehrten Lehrer für die unausgesetzte Theilnahme, welche er mir bei der Ausführung der Untersuchungen zu Theil werden liess, meinen aufrichtigen Dank auszusprechen.

Auch dem Leiter des chemischen Laboratoriums der landwirthschaftlichen Hochschule zu Berlin, Herrn Geheimen Regierungsrath Professor Dr. Landolt, bin ich für die vielfache Anregung und das Interesse, welches er mir bewiesen hat, zu grossem Danke verpflichtet.